

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349703

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 J 5/18

C 0 8 L 25/04

// (C 0 8 L 25/04
101:00)

識別記号

C E T

F I

C 0 8 J 5/18

C 0 8 L 25/04

C E T

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-155888

(22) 出願日 平成10年(1998)6月4日

(71) 出願人 393024980

丸正株式会社

大阪市北区天満 3 丁目11番12号

(72) 発明者 山本 泰正

大阪市北区天満 3 丁目11番12号 丸正株式
会社内

(72) 発明者 松波 浩一

大阪市北区天満 3 丁目11番12号 丸正株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 森 義明

(54) 【発明の名称】 離型フィルム

(57) 【要約】

【課題】 プリント配線基板やフレキシブルプリント
配線基板において、それを多層高温プレスする際、剥離
が容易であり、しかも使用後安全かつ容易に廃棄処理出
来る離型フィルムを提供する。

【解決手段】 シンジオタクチックスチレン系重合体を主
成分として含有する樹脂からなるキャストフィルムを離
型フィルムとすることを特徴とする。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シンジオタクチックスチレン系重合体を主成分として含有する樹脂からなるキャストフィルムであることを特徴とする離型フィルム。

【請求項2】 シンジオタクチックスチレン系重合体と熱可塑性樹脂を51～99：49～1の重量比で含有する樹脂からなるキャストフィルムであることを特徴とする請求項1に記載の離型フィルム。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の離型フィルムにおいて、シンジオタクチックスチレン系重合体成分中10～60％が結晶化状態にあることを特徴とする離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線基板又はフレキシブルプリント配線基板などの製造工程において、プリブレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレスする際に使用する離型フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】最近では、プリント配線基板あるいはフレキシブルプリント配線基板の製造工程において、離型フィルムの材料選択が作業上重要なファクターとなってきている。即ち、従来の耐熱性、離型性のみならず、環境問題や安全性に対する社会的要請の高まりから、これに対応できる廃棄処理の容易な離型フィルムが求められている。

【0003】従来、離型フィルムとして使用されているフィルムには、フッ素系フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、シリコン塗布ポリエステルフィルムなどがあるが、これらは前記の離型フィルムに対する前記社会的要請を十分に満足しているとは言いがたい。フッ素系フィルムは耐熱性、離型性に優れているが、高価である上、使用後の廃棄焼却処理において燃焼しにくく、かつ有毒ガスを発生するという欠点がある。ポリメチルペンテンフィルムは、フッ素系フィルムに比べて焼却処理が容易であるが、耐熱性に劣り離型性が不十分である。シリコン塗布ポリエステルフィルムは、耐熱性が不十分であり、かつシリコンの移行によってプリント配線基板などの製品の品質を損なうおそれがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点が改良され且つ前記社会的要請に十分応え得る離型フィルムを提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に係る離型フィルムは、『シンジオタクチックスチレン系重合体を主成分とする樹脂からなるキャストフィルムを用いる』ことを特徴とするものである。

【0006】シンジオタクチックスチレン系重合体は、

高い融点を有するので優れた耐熱性や離型性を示す他、耐薬品性や非移行性にも優れており、プリント基板の製造時に用いられる離型フィルムとしては最良の性質を具備している。また、廃棄処理時の焼却時に有害ガスなどを殆ど発生しないため、環境衛生上優れた性質を備えている。

【0007】請求項2は本発明に係る離型フィルムを更に限定したもので、『シンジオタクチックスチレン系重合体と熱可塑性樹脂を51～99：49～1の重量比で含有する樹脂からなるキャストフィルムである』ことを特徴とする。

【0008】シンジオタクチックスチレン系重合体の含有量が多すぎると、フィルムにした場合、破れやすくなり、例えばプリント基板用離型フィルムとしての実用性が損なわれる。そこで、熱可塑性樹脂の配合を行う事が好ましい。熱可塑性樹脂の配合量は加える熱可塑性樹脂の種類によって異なるが、配合量が多すぎるとシンジオタクチック系重合体の特徴を損うことになる。従ってその配合量は目的とするフィルムの厚みなども考慮して、適宜決定する必要がある、最大でも49％であり、30～5重量％の配合量が本発明のような用途においては好ましい。

【0009】請求項3は前記請求項1又は請求項2のシンジオタクチックスチレン系重合体に関して規定したもので、『シンジオタクチックスチレン系重合体成分中、10～60％が結晶状態にある』ことを特徴とする。

【0010】結晶化の割合が10％未満の場合、フィルムにしわが発生しやすくなり、耐熱性の面でもプレス時の高温下における加圧力に耐えきれないため離型フィルムとしての特性が発揮できない。一方、60％を越える場合にはフィルムが脆くなる傾向にあり、取り扱い時に破れやすくなって実用的に問題が生じる場合が多い。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明に使用するシンジオタクチックスチレン系重合体は、主としてシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位性元素による核磁気共鳴法（ ^{13}C -NMR法）により定量される。

【0012】 ^{13}C -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドでもって示すことが出来るが、本発明のシンジオタクチックスチレン系重合体とは、通常ダイアッドで75％以上、もしくはペンタッドで30％以上のシンジオタクティシティーを有する。

【0013】該スチレン系重合体としては、ポリスチレンをはじめポリ（アルキルスチレン）、ポリ（アルコキ

(3)

3
シスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体があげられる。ポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリープチルスチレン)などがあり、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0014】本発明に使用するスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が10,000以上のものが好ましく、とくに50,000以上のものが最適である。このような主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、スチレンやアルキルスチレンなどのスチレン誘導体モノマーを原料として、例えばハロゲン化チタンやアルコキシチタンなどのチタニウム化合物とアルキルアルミノキサンとの組み合わせから成る触媒の存在下で重合することにより製造することができる。

【0015】スチレン系重合体、とくにポリスチレンは、アタクチック構造を有するものが広く使用されているが、結晶化しないため耐熱性に劣る。これに対しシンジオタクチックスチレン系重合体は高い融点を有し、耐熱性や耐薬品性に優れている。

【0016】シンジオタクチックスチレン系重合体は、耐熱性、離型性をはじめ優れた物性を有するが、シンジオタクチックスチレン系重合体のみではフィルムに成形した場合、急激な外力により脆性破壊するおそれ(換言すれば破れやすい性質)がある。この点を改良するため、本発明では、シンジオタクチックスチレン系樹脂を主成分とし、これに他の熱可塑性樹脂を配合した樹脂を用いたフィルムが使用される。

【0017】該熱可塑性樹脂としては種々のものが選定されるが、ポリオレフィンやオレフィン系エラストマーがとくに好適に使用される。ポリオレフィンとしては高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、リニア低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどがあり、またオレフィン系エラストマーとしてスチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、スチレンブタジエンスチレンゴム、スチレンイソブレンブタジエンスチレンゴム、スチレンイソブレンプロピレンスチレンゴム、スチレンエチレンブタジエンスチレンゴムなど、さらにスチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンスチレンゴム、スチレンイソブレンブタジエンスチレンゴム、スチレンイソブレンプロピレンスチレンゴム、スチレンエチレンブタジエンスチレンゴムなどの水素添加物があげられる。これらの熱可塑性樹脂はそれぞれ単独又は併用いづれでも使用できシンジオタクチックスチレン系重合体とその他の全熱可塑性樹脂との重量比が51~99:49~1になるように配合される。特に全熱可塑性樹脂含有量が30~5重量%である範囲がシンジオタクチックスチレン系

4

重合体の長を損なわず且つその性質を改善出来るため実用上好適である。さらに必要に応じて各種添加剤、たとえば酸化防止剤、可塑剤、滑材等を添加することもできる。

【0018】上記のようにして得られたシンジオタクチックスチレン系重合体を主成分とする樹脂を公知の方法によりキャストフィルムに成形する。成形方法にとくに制限はないが、通常該樹脂を押出機中で融点以上に加熱溶解し、Tダイ法又はインフレーション法によりフィルムに成形する。本発明のフィルムは、離型フィルムとして優れた性能を発揮させるため、主成分であるシンジオタクチックスチレン系重合体が10~60%の結晶化状態にあるように調整される。このため通常製膜したフィルムに結晶化のための熱処理を行う。熱処理を冷結晶化温度以上、融点未満の温度で10分乃至2時間程度行うことにより、前記の結晶化状態が達成され、耐熱性、機械的性質、離型性、寸法安定性などの優れたフィルムが得られる。本発明のフィルムの厚みは特に制限はないが、通常10~100 μ mの範囲で使用される。

【0019】本発明のフィルムは、その耐熱性、離型性及び安全かつ容易な廃棄処理性を活かし、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板などの製造に用いる経済的で作業性の優れたフィルムとして使用することができる。また、ガラスクロス、炭素繊維、またはアラミド繊維とエポキシ樹脂から成るプリプレグをオートクレーブ中で硬化させて製造される釣竿、ゴルフクラブ・シャフトなどのスポーツ用品や航空機の部品の製造時の離型フィルムとして利用する事ができる。さらに、ポリウレタンフォーム、セラミックシート、電気絶縁板などの製造時の離型フィルムとしても有用である。

【0020】従来の離型フィルムと本発明のフィルムの離型性を比較評価するため、下記のようなモデルテストにおける対SUS板剥離力を測定した。本発明のキャストフィルムは実施例1に用いたのと同じフィルムを使用した。従来の離型フィルムとして、ポリフッ化ビニル(デュボン(株)製、25 μ m)、シリコン塗布ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東洋紡績(株)製、25 μ m)、ポリメチルペンテンフィルム(三井化学(株)製、25 μ m)を選び、比較に用いた。SUS板として表面粗度1 μ m以下、パフ研磨#320を用い、このSUS板と離型フィルムとを重ね合わせ、加熱プレス機を用い、130℃、25kgf/cm²で20分、次に180℃、40kgf/cm²で150分加熱加圧した後、30℃、40kgf/cm²で30分強制的に冷却を行った。加圧するフィルムは、予め1cm幅に切れ目を入れておき、加圧後のフィルムの90度方向の剥離強度を測定した。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

50

(4)

5

6

表1 剥離力の比較データ

サンプル		90度方向ピール強度 (対 SUS 板) (g/cm)
本発明のキャストフィルム	25 μ m	\approx 0
ポリフッ化ビニルフィルム	25 μ m	\approx 0
シリコン塗布PETフィルム	25 μ m	\approx 0
ポリメチルペンテンフィルム	25 μ m	2.0 ~ 7.9

表から分かるように、本発明のフィルムは、ポリフッ化ビニルフィルムやシリコン塗布PETフィルムのような従来の離型フィルムに比べて、遜色無くSUS板に対する剥離強度はほとんど0で、離型性の優れていることを反映している。

【0022】＜用途＞本発明のフィルムは、耐熱性、離型性に優れている上に、使用後、環境汚染を引き起こすことなく安全に廃棄処理する事が出来るため、プリント配線基板又はフレキシブルプリント配線基板を製造する際に使用される離型フィルムとして極めて有用である。

【0023】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

＜実施例1＞シンジオタクチックポリスチレン樹脂90重量部とスチレンブタジエンゴム10重量部とを混合した樹脂を押出機内で温度310℃に加熱熔融しT-ダイを通して押し出し、冷却ロール上で冷却して厚さ25 μ mのフィルムに成形した。このフィルムを温度160℃で15分間熱処理し、キャストフィルムを得た。熱プレス機の熱板間にステンレス板をはさんで、銅張積層板とプリプレグを交互に配置し、最外側の銅張積層板（外層板）とステンレス板との間に上記のフィルムを配置した。それを温度170℃、プレス圧40kg/cm²の条件で60分間保持し、その後速やかに冷却して、離型フィルムとプリント配線基板の積層体を取り出した。そのフィルムを剥離したところ、剥離が容易であり、このフィルムにヤケ、破れなどは認められず、問題なく良好な特性を有するプリント配線基板を得ることができた。

【0024】＜実施例2＞熱プレス機の熱板間にステンレス板をはさんで、ポリイミドフィルム（厚さ25 μ m）と銅箔（厚さ35 μ m）とを接着剤で貼り合わせて、回路を形成した物の上に接着剤を塗布したポリイミドフィルム（25 μ m）を重ねて、さらにその両側に実施例1に用いたフィルムを離型フィルムとして配置し、プレスする。その条件は、温度170℃、圧力50kg/cm²で30分間保持し、その後冷却して離型フィルムとフレキシブルプリント配線基板を取り出して剥離したところ、剥離が容易であり、銅箔とポリイミドフィルムの接着にも問題は認められなかった。

【0025】＜実施例3＞シンジオタクチックポリスチレン樹脂85重量部にスチレンブタジエンスチレンゴム15重量部を配合した樹脂を押出機内で温度305℃に加熱熔融し、T-ダイを通して押し出し、冷却ロール上で

冷却して厚さ35 μ mのフィルムに成形した後、温度160℃で10分間熱処理してキャストフィルムを得た。このフィルムを離型フィルムとし、実施例1と同じ装置、条件を用いて成形プレスを行った。プレス後、冷却してプリント配線基板の積層体から離型フィルムを剥離したところ、剥離が容易であり、このフィルムにヤケ、破れなどは認められず、良好な特性を有するプリント配線基板を得ることができた。

【0026】＜実施例4＞実施例3と同じフィルムを離型フィルムとして使用し、実施例2と同様にして熱成形プレスを行った。冷却後、離型フィルムとフレキシブルプリント基板を取り出して剥離したところ、剥離が容易であり、このフィルムにヤケ、破れなどは認められず、良好なプリント配線基板を得ることができた。

【0027】＜実施例5＞シンジオタクチックポリスチレン樹脂90重量部とスチレンブタジエンゴムの水素添加物10重量部とを混合した樹脂を実施例1と同じ方法でフィルムに成形し、厚さ25 μ mのキャストフィルムを得た。このフィルムを離型フィルムとして使用し、実施例1と同様にしてプリント配線基板を製造したところ、フィルムは良好な剥離性を示し、優れた特性を有するプリント配線基板が得られた。

【0028】＜実施例6＞シンジオタクチックポリスチレン樹脂85重量部にスチレンブタジエンスチレンゴムの水素添加物15重量部を配合した樹脂を実施例3と同じ方法でフィルムに成形し、厚さ35 μ mのキャストフィルムを得た。このフィルムを離型フィルムとして使用し、実施例2と同様にしてフレキシブルプリント配線基板を製造した。離型フィルムの剥離は容易で、得られたフレキシブルプリント配線基板の特性は良好であった。

【0029】＜比較例＞離型フィルムとしてポリメチルペンテンフィルム（三井化学（株）製、25 μ m）を使用し、実施例1と同様に、熱プレス機の熱板間にステンレス板をはさんで、銅張積層板とプリプレグを交互に配置し、最外側の銅張積層板（外層板）とステンレス板との間にポリメチルペンテンフィルムを配置した。それを温度170℃、プレス圧40kg/cm²の条件で60分間保持し、その後すみやかに冷却して、離型フィルムとプリント配線基板の積層体を取り出した。そのフィルムを剥離しようとしたところ、一部分がSUS板に密着して剥離時に破れを生じ、作業性が低下した。

【0030】

(5)

7

【発明の効果】本発明の離型フィルムは、シンジオタクチックスチレン系重合体を主成分とする樹脂からなるキャストフィルムを用いることを特徴とするものであるため、離型性が良く、経済的にも有利なものを供給でき

8

る。また、フッ素系フィルムなどに比べて廃棄処理あるいは再生処理が容易で環境に対する負荷が小さいという利点がある。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.